

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-331030

(43)Date of publication of application : 30.11.2001

(51)Int.Cl.

G03G 15/08

F16C 13/00

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-146574

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.2000

(72)Inventor : WADA MINORU

YAOI YOSHIKO

INOUE RYUJI

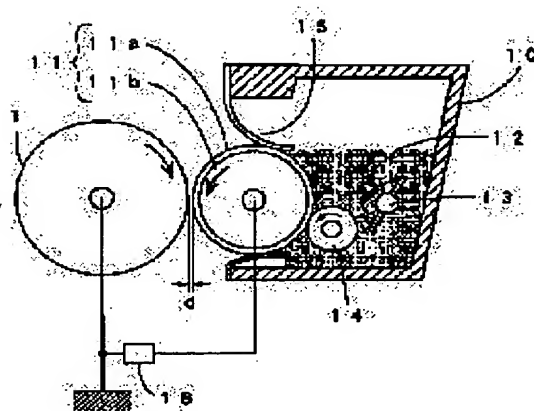
IZUMI ICHIRO

(54) DEVELOPING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a developing device where the amount of developer is regulated by brining a regulating member into press-contact with the surface of a developer carrier carrying the developer to a developing area opposed to an image carrier and by which an excellent image is obtained by preventing the developer from being cracked by the press-contact of the regulating member, restraining the developer from being strongly held on the surface of the developer carrier and preventing irregular density from occurring on a formed image or image density from lowering.

SOLUTION: This developing device is provided with the developer carrier 11 holding the developer 12 on its surface and carrying it to the developing area opposed to the image carrier 1, and the regulating member 15 brought into press-contact with the surface of the developer carrier and regulating the amount of the developer carried to the developing area. The device is provided with an elastic layer 11b on the surface of the developer carrier, and the elastic layer is oxidized so that the contact angle of distilled water to the elastic layer may be smaller after oxidation than before oxidation by $\geq 5^\circ$.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Developer support conveyed to a developing area which holds a developer on the surface and counters with image support.

A regulating member which regulates quantity of a developer which makes weld by pressure to the surface of this developer support, and is conveyed in a developing area.

It is the developer provided with the above, an elastic layer is provided in the surface of the above-mentioned developer support, this elastic layer is oxidized, and it was made for not less than 5 degrees of angles of contact of distilled water to an elastic layer to become small after [oxidation treatment] the oxidation treatment forward.

[Claim 2]A developer, wherein circularity uses for the above-mentioned developer a toner which became 0.94 or more in a developer indicated to claim 1.

[Claim 3]A developer providing in a developer indicated to claim 1 or 2 so that the above-mentioned developer support may counter with image support via a required interval in a developing area.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the developer used for developing the latent image formed in image support in image forming devices, such as a copying machine and a printer, While conveying to the developing area which makes a developer hold on the surface of developer support, and counters with image support especially, a regulating member is made to weld by pressure to the surface of this developer support, and it is related with the developer which regulated the quantity of the developer conveyed in a developing area.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, in image forming devices, such as a copying machine and a printer, various developers were used for developing the latent image formed in image support.

[0003]And the developer of the one-ingredient development system which does not use a career other than the developer of the two-ingredient development system which contains a career and a toner in a developer as such a developer was known.

[0004]In the developer of such an one-ingredient development system here, In order to stabilize the developer of an adequate amount in image support and the developing area which counters and to make it conveyed by developer support in it, [while conveying to the developing area which makes a developer hold on the surface of developer support generally, and counters with image support], A regulating member is made to weld by pressure to the surface of this developer support, and the quantity of the developer which is held on the surface of developer support by this regulating member, and is conveyed in a developing area is regulated, and it is made to carry out frictional electrification of this developer.

[0005]And the developer by which was regulated in this way and frictional electrification was carried out is conveyed to the developing area which counters with image support by developer support, and it is made to develop negatives by supplying this developer to the electrostatic latent image part formed in image support.

[0006]However, when the quantity of the developer which makes weld a regulating member by pressure to the surface of developer support as mentioned above, and is conveyed in a developing area is regulated, In order to add great load to a developer, for the developer in the surface of developer support to break by this, to be generated by fines with the contact pressure by this regulating member and to perform image formation especially at high speed, When speed which conveys a developer by developer support was made quick, with pressure welding by a regulating member, the crack of a developer became intense and it was generated by a lot of fines.

[0007]And when the developer broke in this way and it was generated by fines, these fines increased gradually and the picture which welds and is formed in the surface of developer support, etc. had a problem that density unevenness etc. occurred.

[0008]Since a developer was prevented from breaking with pressure welding of a regulating member as mentioned above, weakened the contact pressure of the regulating member to developer support, and were able to consider how to ease the load added to a developer, but. Thus, when the contact pressure of a regulating member was weakened, there was a problem of it not becoming difficult to regulate the quantity of the developer conveyed by developer support in image support and the developing area which counters in a suitable quantity, or stopping fully being able to carry out frictional electrification of the developer etc.

[0009]For this reason, in recent years, the elastic layer constituted from a spring material of a rubber system by the surface of developer support is provided, the load added to a developer with pressure welding of a regulating member is reduced, and preventing a developer from breaking came to be performed.

[0010]However, when the elastic layer which comprised a spring material of a rubber system is provided in the surface of developer support in this way, The affinity of this elastic layer and the toner used for a developer becomes high, and a developer comes to adhere in the elastic layer in the surface of this developer support strongly, When negatives were developed by conveying this developer as mentioned above to the developing area which counters with image support by developer support, the problem of concentration unevenness arising in the picture in which a developer is no longer supplied suitable for the portion of the electrostatic latent image formed in image support, and is formed, or image concentration falling arose.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention][while conveying to the developing area which this invention makes a developer hold on the surface of developer support, and counters with image support], A regulating member is made to weld by pressure to the surface of this developer support, and let it be a technical problem to solve the above problems in the developer which regulated the quantity of the developer conveyed in a developing area.

[0012]Namely, in regulating the quantity of the developer which makes weld a regulating member by pressure to the surface of developer support, and is conveyed in the above developers in this invention in a developing area, an elastic layer is formed in the surface of developer support, Control a developer breaking and being generated by fines with pressure welding of a regulating member, and. Thus, image concentration is prevented from concentration unevenness arising in the picture controlled and formed [adhering to a developer strongly, and] in the surface of developer support in which the elastic layer was formed, or falling, and let it be a technical problem to acquire the good picture which has sufficient image concentration.

[0013]

[Means for Solving the Problem]In order to solve the above technical problems in a developer in this invention, In a developer which has a regulating member which regulates quantity of a developer which holds a developer on the surface, makes weld by pressure to the surface of image support, developer support conveyed to a developing area which counters, and this developer support, and is conveyed in a developing area, An elastic layer is provided in the surface of the above-mentioned developer support, this elastic layer is oxidized, and it was made for not less than 5 degrees of angles of contact of distilled water to an elastic layer to become small after [oxidation treatment] the oxidation treatment forward.

[0014]And like a developer in this invention, if an elastic layer is provided in the surface of developer support, Making a regulating member weld by pressure to the surface of this developer support, load added to a developer when regulating quantity of a developer conveyed in a developing area being reduced, and a developer breaking, and being generated by fines comes to be controlled.

[0015]If an elastic layer provided in the surface of developer support is oxidized like a developer in this invention and it is made for not less than 5 degrees of angles of contact over distilled water to become small after [oxidation treatment] the oxidation treatment forward, Affinity of an elastic layer provided in the surface of developer support and a toner used for a developer is reduced, It is controlled that a developer adheres to the surface of developer support in which an elastic layer was provided strongly, When developing negatives by this developer support by conveying a developer to image support and a developing area which counters, Concentration unevenness is prevented from a developer being supplied suitable for a portion of an electrostatic latent image formed in image support, coming, and arising in a picture formed, and a picture which has sufficient image concentration comes to be acquired.

[0016]In developing negatives by conveying in a developer in this invention to a developing area which counters a developer with image support by developer support as mentioned above, Although it is also possible to provide this developer support so that image support may be contacted, and to develop negatives by contacting a developer held on the surface of developer support on the surface of image support, If developer support is provided so that it may counter via image support and a required interval and it is made to develop negatives by making a developer held on the surface of developer support fly between image support as shown in claim 3, In order that a developer held on the surface of developer support may not contact true image support, it is controlled that a fogging occurs in a picture formed, it comes, and is preferred.

[0017]In providing an elastic layer in the surface of developer support as mentioned above, as a spring material used for this elastic layer here, For example, a polystyrene system, a polyolefin system, a polyurethane system, a polyester system, Various kinds of thermoplastic elastomer, such as a polyvinyl

chloride system, a polybutadiene system, and a polyamide system, Crude rubber, ****- polyisoprene, a styrene butadiene rubber, ****- polybutadiene, Chloroprene rubber, isobutylene isoprene rubber, nitrile rubber, ethylene-propylene rubber, In using a developer which can use various rubbers, such as acrylic rubber, urethane rubber, and silicone rubber, and is charged in negative, It is preferred to use a polyurethane system elastomer, a polyamide system elastomer, nitrile rubber, urethane rubber, etc. for the above-mentioned elastic layer so that electrification of this developer may be performed appropriately.

[0018]A regulating member is made to weld by pressure to the surface of developer support, and when carrying out frictional electrification of the developer, in order to make it a developer charged appropriately, it may be made to make a spring material of an elastic layer provided in the surface of developer support mix an electro-conductivity applying agent, an electrification nature grant agent, etc.

[0019]As an electro-conductivity applying agent, here, for example Ketchen black, acetylene black, Carbon black, such as furnace black, particles of a metallic oxide, etc. can be used, a volume specific resistance value [in / these are mixed and / the surface of developer support] -- $1 \times 10^4 - 1 \times 10^{10}$ omega-cm -- it is made to become the range of $1 \times 10^5 - 1 \times 10^8$ omega-cm preferably

[0020]moreover -- as an electrification nature grant agent, a nigrosine series color, triphenylmethane dye, a calyx allene system color, a quarternary-ammonium-salt compound, an imidazole series compound, etc. can be used, for example -- these -- independent, two or more sets are seen, and it can also be used.

[0021]In forming an elastic layer in the surface of developer support as mentioned above, A solution in which the above-mentioned spring material was dissolved can be applied to the surface of bases, such as a metallic roller, metal or a resin sleeve, and it can form in it by a method of drying this, and it can be made to carry out the plural laminates of such an elastic layer.

[0022]In oxidizing an elastic layer formed in the surface of developer support as mentioned above, For example, it can oxidize under a drainage system using an oxidizer which consists of hypochlorous acid, such as dry-type oxidation treatments, such as baking powder, ozonization, ultraviolet treatment, and corona discharge treatment, strong acid, such as sulfuric acid, a peroxide, sodium hypochlorite, etc. Generally a direction oxidized under a drainage system using an oxidizer can reduce an angle of contact good for a short time.

[0023]And an elastic layer in the surface of developer support is oxidized as mentioned above, and it is made for not less than 5 degrees of angles of contact of distilled water to this elastic layer to become small after [oxidation treatment] the oxidation treatment forward. If in charge of measuring an angle of contact of distilled water to an elastic layer, using a commercial angle-of-contact meter (harmony interface science incorporated company make: CA-A), it was an environmental condition of temperature of 23 **, and 55% of humidity, and distilled water is contacted on an elastic layer and measured.

[0024]On the other hand as the above-mentioned developer, a publicly known developer currently generally used conventionally can be used, and generally a toner which made colorant, a charge controlling agent, a release agent, etc. contain in binder resin is used, and it is made to make a plasticizer etc. add if needed.

[0025]If circularity of a toner used for a developer becomes high here, adhesion force of a toner to a surface ***** elastic layer of developer support will decline more, In order for this toner to be appropriately supplied by electrostatic latent image part formed in image support, it is preferred that circularity uses for a developer a toner which became 0.94 or more as shown in claim 2. About circularity of a toner, using a profile and form tester (TOA Medical Electronics [Co., Ltd.] make: FPIA-1000), it asked for a boundary length of a projection image of a toner, and a boundary length of a circle equal to a project area of this toner, and computed by the following formula.

Circularity = in manufacturing the above-mentioned toner used for a boundary length and a developer of a boundary length / particle projection image of a circle equal to a project area of particles, it can manufacture by a publicly known method currently generally used conventionally, for example, pulverizing method, an emulsion polymerization method, a suspension polymerization method, etc. can be used.

[0026]In raising circularity of this toner as mentioned above here in manufacturing a toner with the above-mentioned pulverizing method, In a grinding process, the Ino Myser system (made by Hosokawa Micron CORP.), Use a KURIPU TRON system (made by Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), use a TIPU REXX type classifier (made by Hosokawa Micron CORP.) in a classification process, or, A toner after classifying A hybridization system (made in the Nara machinery factory), A cosmos system (made by Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), a mechano fusion system (made by Hosokawa Micron CORP.), It is made to make it process on a DISU par coat (made by Nisshin Flour Milling Co., Ltd.) adapting a mechano mill (made by an Okada elaborate company), a suffusing system adapting reforming in a heat style, and wet coating method,

etc.

[0027] Since the reproducibility of a picture of half-tone, etc. will worsen if that particle diameter is too large while the mobility of a developer will worsen and cleaning defect etc. will occur, if particle diameter of this toner is too small, The volume average particle diameter uses 5-12 micrometers of 7-10-micrometer things preferably. Since the particle of 5 micrometers or less of particle diameter increases, this particle welds on developer support with ****, electrification of a developer becomes uneven and fogging, density unevenness, etc. occur in a picture formed, In particle diameter, a particle of 5 micrometers or less uses 20-piece the thing of several percent or less preferably several 25percent or less.

[0028] As binder resin used for this toner, A publicly known thing currently generally used conventionally can be used, for example, polyester resin, styrene resin, styrene acrylic copolymerization resin, an epoxy resin, synthetic terpene resin, synthetic rosin ester resin, etc. can be mixed and used for independent or two kinds or more.

[0029] a number average molecular weight (Mn) measured by a gel permeation chromatography (GPC) as this binder resin -- 1000-15000 -- preferably a thing of the range of 3000-12000, It is preferred that a glass transition point when softening temperature measured with a quantity-ized type flow tester measured 80 ** - 160 ** of things of the range of 90 ** - 140 ** with the differential scanning calorimeter DSC preferably again uses 50 ** - 75 ** of things of the range of 55 ** - 70 ** preferably.

[0030] A publicly known thing currently generally conventionally used also as colorant used for the above-mentioned toner can be used, For example, carbon black, aniline black, activated carbon, magnetite, Benzidine yellow, permanent yellow, naphthol yellow, It is preferred to be able to use copper phthalocyanine blue, Fast Sky Blue, ultra marine blue, a rose bengal, Lake Red, etc., and to use at a rate of two to 20 weight section to the binder resin 100 above-mentioned weight section generally.

[0031] A publicly known thing currently generally conventionally used also as a charge controlling agent used for the above-mentioned toner can be used, For example, it is preferred to be able to use organometallic complexes, chelate compound, etc., such as a monoazo metal complex, a metal complex of an aromatic-hydroxycarboxylic-acid system, and a metal complex of an aromatic-dicarboxylic-acid system, and to use at a rate of one to 10 weight section to the binder resin 100 above-mentioned weight section generally.

[0032] A publicly known thing currently generally conventionally used also as a release agent used for the above-mentioned toner can be used, For example, low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, oxidation type low molecular weight polyethylene, Oxidation type low molecular weight polypropylene, microcrystallin wax, paraffin wax, It is preferred independent or to be able to use two or more kinds, combining and to use carnauba wax, a SAZORU wax, etc. at a rate of one to 8 weight section to the binder resin 100 above-mentioned weight section generally.

[0033] A publicly known thing currently generally conventionally used also as a plasticizer used for the above-mentioned toner can be used, For example, inorganic particles, such as silica, titanium oxide, and an aluminum oxide, It is preferred to use what could use resin particulates, such as an acrylic resin, styrene resin, silicon resin, and a fluoro-resin, and carried out hydrophobing with a silane coupling agent, a titanium coupling agent, a silicone oil, etc. especially. And it is made to add at a rate of 0.1 to 3 weight section to the developer 100 above-mentioned weight section, and such a plasticizer is used.

[0034]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the developer concerning the embodiment of this invention is concretely explained based on an accompanying drawing.

[0035] In the developer in this embodiment, as shown in drawing 1, form the elastic layer 11b in the peripheral face of the metallic roller 11a, and this elastic layer 11b is oxidized, The angle of contact of the distilled water to this elastic layer 11b used the developer support 11 which became small not less than 5 degrees after [oxidation treatment] the oxidation treatment forward.

[0036] And form this developer support 11 in the device main frame 10 so that it may counter via the image support 1 and the required interval d, as shown in drawing 2, rotate this developer support 11 and image support 1, and. Send the developer 12 accommodated in the device main frame 10, and it sends to the feed roller 14 which contacts the above-mentioned developer support 11 and rotates by the member 13, The developer 12 was supplied to the developer support 11 from this feed roller 14, and this developer 12 is made to hold on the surface of the developer support 11, and it was made to make it convey.

[0037] And the regulating member 15 was made to weld by pressure to the surface of the developer support 11 which held and conveys the developer 12 in this way, and the quantity of the developer 12 which is held on the surface of the developer support 11 by this regulating member 15, and is conveyed was regulated, and it was made to carry out frictional electrification of this developer 12.

[0038] Since the elastic layer 11b is formed in the surface of the developer support 11 as mentioned above in this embodiment here, When regulating the quantity of the developer 12 which made weld the regulating member 15 by pressure as mentioned above, and was held on the surface of this developer support 11, The load added to the developer 12 is reduced, and it is controlled that the developer 12 breaks, and this elastic layer 11b is oxidized, Since it was made for not less than 5 degrees of angles of contact of the distilled water to the elastic layer 11b to become small after [oxidation treatment] the oxidation treatment forward, the surface of the developer support 11 did not necessarily adhere to the developer 12 strongly.

[0039] And lead the developer 12 regulated by the regulating member 15 as mentioned above to the developing area which counters via the image support 1 and the required interval d by the developer support 11, and. The developing bias voltage superimposed on a volts alternating current and direct current voltage by this developer support 11 from the power supply 16 is made to impress, The developer 12 held on the surface of the developer support 11 is made to fly between the image support 1, and it was made to develop negatives by supplying this developer 12 to the portion of the electrostatic latent image formed in the image support 1.

[0040] In the developer of this embodiment here, Since the developer 12 is not strongly held on the surface of the developer support 11 as mentioned above, When developing negatives by supplying the developer 12 to the portion of the electrostatic latent image formed in the image support 1 as mentioned above, The developer 12 separated appropriately from the surface of the developer support 11, and fully came to be supplied to the portion of the electrostatic latent image formed in the image support 1, and generating of concentration unevenness was controlled, and the picture which has sufficient image concentration came to be acquired.

[0041] In the developer of this embodiment, in order to develop negatives by making the developer 12 held on the surface of the developer support 11 fly between the image support 1, it was also controlled that a fogging occurs in the picture formed.

[0042] In the developer of the above-mentioned embodiment, formed the above-mentioned developer support 11 so that it might counter via the image support 1 and the required interval d, but. As shown in drawing 3, it is also possible to form the above-mentioned developer support 11 so that the image support 1 may be contacted, and for the developer 12 held on the surface of this developer support 11 to be contacted to the image support 1, and for it to be made to develop negatives by supplying this developer 12 to the portion of the electrostatic latent image formed in the image support 1.

[0043] Next, the kind of elastic layer 11b provided in the surface of the developer support 11 is made to change in each developer shown in above-mentioned drawing 2 and drawing 3, The experiment which forms a picture using these developers is conducted, in the developer of the example which uses the developer support 11 in which the elastic layer 11b which fulfills the conditions of this invention was formed, a crack of a developer decreases and that concentration unevenness arises in the picture formed shows clearly that it is prevented.

[0044] In this experiment, A1 which provided the elastic layer in the peripheral face of the metallic roller made from SUS303 as follows – the developer support of A9 were used.

[0045] In A1 – A3 and A8, and the developer support of A9 here, In [provide an elastic layer in the peripheral face of the above-mentioned metallic roller directly, and] A4 and the developer support of A7, The conductive silicone rubber layer from which thickness became 1 mm in the peripheral face of the above-mentioned metallic roller, In [thickness provides the Nakama glue line of the hydrogenated nitrile rubber (the product made by Japanese SEON: ZETT pole) set to 20 micrometers, provide an elastic layer on it, and] A5 and the developer support of A6, The conductive silicone rubber layer from which thickness was set to 1 mm, and the Nakama glue line of the polyamide (made in [shrine] transformation [Empire] : TOREJIN) from which thickness was set to 5 micrometers are provided in the peripheral face of the above-mentioned metallic roller, and the elastic layer was provided on it.

[0046] In [as shown in the following table 1 as a spring material which constitutes an elastic layer] A1, A3, A4, and each developer support of A6–A8, Polyurethane (Japanese NSC: YODOZORU) was used in A2, A5, and each developer support of A6, using acrylonitrile butadiene copolymerization rubber (NBR) (Nippon Zeon [Co., Ltd.] make: NIPORU).

[0047] And the above-mentioned metallic roller is made immersed into the solution of each of above-mentioned spring materials, Form in the peripheral face of each metallic roller the coat of the solution of each spring material which became a thickness of 30 micrometers, respectively, and this is heated at the temperature of 130–150 ** in oven for 1 hour, In A1, A3, A4, and each developer support of A6–A8, the elastic layer which forms the elastic layer which consists of acrylonitrile butadiene copolymerization rubber

(NBR), and consists of polyurethane in A2, A5, and each developer support of A6 was formed.

[0048]When angle-of-contact θ_{ao} of distilled water to each elastic layer which was carried out in this way and formed here is measured as mentioned above, as shown in the following table 1, In the case of the elastic layer to which angle-of-contact θ_{ao} consists of 88 degrees and polyurethane in the case of the elastic layer which consists of acrylonitrile butadiene copolymerization rubber (NBR), angle-of-contact θ_{ao} had become 53 degrees.

[0049]Subsequently, in the developer support of A1 and A2, Sulfuric acid the metallic roller which formed the elastic layer as mentioned above 60.0 % of the weight, You make it immersed for 1 minute into the treating solution in which water became 40.0% of the weight, and oxidation treatment is performed, and in the developer support of A3, you make it immersed for 30 seconds into the above-mentioned treating solution, and oxidation treatment is performed, and this was rinsed and it was made to dry after that.

[0050]In A4 and each developer support of A5, Sodium hypochlorite the metallic roller which formed the elastic layer as mentioned above 20.0 % of the weight, Chloride immerses to 5.0% of the weight, water makes it immersed for 1 minute into 75.0% of the weight of a treating solution, oxidation treatment is performed, and in the developer support of A6, you make it immersed for 30 seconds into the above-mentioned treating solution, and oxidation treatment is performed, and this was rinsed and it was made to dry after that.

[0051]After neglecting it for 2 hours and performing oxidation treatment into 30 ppm ozone atmosphere where the metallic roller which formed the elastic layer as mentioned above was generated by corona discharge, this was rinsed and it was made to dry in the developer support of A7.

[0052]In the developer support of A8, thickness formed the coated layer of the polyamide (made in [shrine] transformation [Empire] : TOREJIN) set to 5 micrometers on the elastic layer formed in the peripheral face of a metallic roller as mentioned above.

[0053]In the developer support of A9, what formed the elastic layer in the peripheral face of a metallic roller as mentioned above was used as it was.

[0054]And about each developer support of A1-A8 which formed the coated layer of oxidation treatment or polyamide as mentioned above. Angle-of-contact θ_{aa} of distilled water to that surface was measured like the aforementioned case, the difference ($\Delta\theta = \theta_{ao} - \theta_{aa}$) with angle-of-contact θ_{ao} of the distilled water before processing was searched for, and this result was shown according to the following table 1.

[0055]

[Table 1]

現像剤担持体	弾性材料の種類	接触角 (°)		
		θ_{ao}	θ_{aa}	$\Delta\theta$
A 1	NBR	88	78	10
A 2	ポリウレタン	53	47	6
A 3	NBR	88	84	4
A 4	NBR	88	72	16
A 5	ポリウレタン	53	44	9
A 6	ポリウレタン	53	49	4
A 7	NBR	88	83	5
A 8	NBR	88	55	13
A 9	NBR	88	—	0

[0056]As a result, after [oxidation treatment] the oxidation treatment forward, not less than 5 degrees of angles of contact of the distilled water to the elastic layer provided in that peripheral face are small, and A1, A2, A4, A5, and each developer support of A7 fulfilled the conditions of this invention.

[0057]On the other hand, as a developer, the toner T1 manufactured as follows - T3 were used.

[0058]In manufacturing the toner T1, here, Polyester resin (Kao [Corp.] make: tough ton NE-1110) 100 weight sections, Carbon black (Cabot [Corp.] make: Mogul L) which is colorant Eight weight sections, A

charge controlling agent (Orient chemicals company make: BONTORON S-34) Three weight sections, A release agent (Sanyo Chemical Industries [Ltd.] make: screw call TS-200) is made into the rate of 2.5 weight sections, After mixing these for 3 minutes at the number of rotations of 2800 rpm with a Henschel mixer, After kneading using the biaxial extruding kneading machine and making this cool, coarse grinding was carried out, after pulverizing with a jet pulverizer (Japanese pneumatic company make: IDS) further, it classified with DS classifier (made by a Japanese pneumatic company), and particle toner was obtained. And hydrophobic silica (Cabot [Corp.] make: KYABOJIRU TS-500) was added at 0.8% of the weight of a rate to this particle toner, these were mixed for 90 seconds at the number of rotations of 2500 rpm with the Henschel mixer, and the toner T1 was obtained.

[0059]In [if in charge of manufacturing the toner T2] manufacture of the above-mentioned toner T1, Replace with the above-mentioned jet pulverizer and Ino Myser (Hosokawa Micron [CORP.] make: INM-30 type) is used, After replacing with the above-mentioned DS classifier and obtaining particle toner using a rotor type classifier (Hosokawa Micron [CORP.] make: 100ATP), to this particle toner, like the case of the above-mentioned toner T1, hydrophobic silica was mixed and the toner T2 was obtained.

[0060]The particle toner which was obtained like the case of the above-mentioned toner T2 in manufacturing toner T3, After processing for 5 minutes at 6000 rpm by a hybridization system (Nara machinery factory: HS-3 type), to this particle toner, like the case of the above-mentioned toner T1, hydrophobic silica was mixed and toner T3 was obtained.

[0061]And it asked for the toner T1 manufactured as mentioned above - the circularity in T3 as mentioned above, and the result was shown in the following table 2.

[0062]In Examples 1-8 and the comparative examples 1-4 here, As shown in the following table 2 as the developer support used for a developer, and a developer, In Example 1, the developer support A1 and the toner T1 by Example 2 the developer support A2 and the toner T1, In Example 3, developer support A4 and the toner T1 by Example 4 developer support A5 and the toner T1, In Example 5, the developer support A7 and the toner T1 by Example 6 the developer support A2 and the toner T2, In Example 7, the developer support A7 and the toner T2 by Example 8 developer support A4 and toner T3, the comparative example 1 -- developer support A3 and the toner T1 -- according to the comparative example 2, in the comparative example 3, the developer support A8 and the toner T1 were used, and developer support A9 and the toner T1 were used for the developer support A6 and the toner T1 by the comparative example 4.

[0063]In Examples 1-8 and the comparative examples 1-4, As are shown in aforementioned drawing 2 and the developer 12 held on the surface of the developer support 11 is indicated to be a developer of the non-contact development which develops negatives without making the surface of the image support 1 contact to aforementioned drawing 3, The thing of two sorts of developers with the developer of the contact development which develops negatives by contacting the developer 12 held on the surface of the developer support 11 on the surface of the image support 1 was used.

[0064]And it examined using each developer of the above-mentioned Examples 1-8 and the comparative examples 1-4 by having made system speed into 100 mm/s and peripheral velocity 150 mm/s of developer support, the concentration unevenness in the picture formed as a toner should divide was evaluated, and the result was shown according to the following table 2.

[0065][as a picture was not formed here, after rotating developer support 250 times about the ability of a toner to be broken], The particle size distribution of the toner held on the surface of developer support was investigated, it asked for number% of pieces of fines ingredients of 5 micrometers or less, and x showed the case where several 25 percent was exceeded for the case where the percentage is several 25 percent or less, by O.

[0066]About concentration unevenness, although there were O and concentration unevenness a little about the case where there is no generating of concentration unevenness after the durability test of 3000 sheets, and a good picture is acquired, x showed the case where ** and concentration unevenness posed a problem practically violently in the case where it is satisfactory practically.

[0067]

[Table 2]

	現像剤担持体		トナー		トナー割れ (非接触及 び接触)	濃度むら	
	種類	$\Delta \theta (^{\circ})$	種類	円形度		非接触	接触
実施例 1	A 1	1 0	T 1	0.938	○	○	○
実施例 2	A 2	6	T 1	0.938	○	△	△
実施例 3	A 4	1 6	T 1	0.938	○	○	○
実施例 4	A 5	9	T 1	0.938	○	○	○
実施例 5	A 7	5	T 1	0.938	○	△	△
実施例 6	A 2	6	T 2	0.953	○	○	○
実施例 7	A 7	5	T 2	0.953	○	○	○
実施例 8	A 4	1 6	T 3	0.981	○	○	○
比較例 1	A 3	4	T 1	0.938	○	×	×
比較例 2	A 6	4	T 1	0.938	○	×	×
比較例 3	A 8	1 3	T 1	0.938	×	×	×
比較例 4	A 9	0	T 1	0.938	○	×	×

[0068]As a result, in the developer of the comparative example 3 using the developer support of A8 in which the coated layer of polyamide was formed on the elastic layer, The surface of developer support becomes hard by the coated layer of polyamide, and a crack of a toner arises, and concentration unevenness is also generated, The developer of the comparative example 4 using the developer support of A9 which did not oxidize an elastic layer, Oxidation treatment of the elastic layer was not fully performed and concentration unevenness had all occurred in the developer of the comparative examples 1 and 2 using A3 and the developer support of A6 whose reduction of the angle of contact of the distilled water in the elastic layer after oxidation treatment is less than 5 degrees to the elastic layer before oxidation treatment.

[0069]On the other hand, in each developer of Examples 1-8 using A1, A2, A4 and A5 from which oxidation treatment to an elastic layer was fully performed, and reduction of the angle of contact of the distilled water in the elastic layer after oxidation treatment became not less than 5 degrees to the elastic layer before oxidation treatment, and the developer support of A7, When it does not say that a crack arises in a toner, generating of concentration unevenness is also controlled and the high toner T2 of circularity and T3 are used especially, it becomes easy to separate a toner from developer support, development nature improves, and generating of concentration unevenness came to be controlled further.

[0070]About each developer of the above-mentioned Examples 1-8, it examined by having made system speed into 100 mm/s and peripheral velocity 150 mm/s of developer support as mentioned above, the natural complexion fogging in the formed picture was evaluated, and the result was shown in the following table 3.

[0071]Although O and a natural complexion fogging generated a little the case where a picture good for a natural complexion fogging not occurring after the durability test of 3000 sheets about a natural complexion fogging here was acquired, x showed the case where generating of ** and a natural complexion fogging was intense, and posed a problem practically in the case where it is satisfactory practically.

[0072]

[Table 3]

	現像剤担持体		トナー		地肌かぶり	
	種類	$\Delta \theta (^{\circ})$	種類	円形度	非接触	接触
実施例 1	A 1	1 0	T 1	0.938	○	○
実施例 2	A 2	6	T 1	0.938	○	○
実施例 3	A 4	1 6	T 1	0.938	○	△
実施例 4	A 5	9	T 1	0.938	○	○
実施例 5	A 7	5	T 1	0.938	○	○
実施例 6	A 2	6	T 2	0.953	○	△
実施例 7	A 7	5	T 2	0.953	○	△
実施例 8	A 4	1 6	T 3	0.981	△	×

[0073]As a result, as shown in aforementioned drawing 3, in the case of the contact development which develops negatives by contacting the developer 12 held on the surface of the developer support 11 on the surface of the image support 1. If the high toner T2 of circularity and T3 are used, it will become easy to generate a natural complexion fogging in the picture which it becomes easy to separate this toner from developer support, and was formed.

[0074]In the developer using the developer support of A4 from which the reduction of the angle of contact of distilled water to an elastic layer became not less than 5 degrees rather than the oxidation treatment forward after oxidation treatment, In the developer using the developer support of A9 which is not made convey with the transportation quantity of 0.8 mg/cm^2 by this developer support, respectively the above-mentioned toner T1 - T3 and oxidized, It was made to make the above-mentioned toner T1 convey with the transportation quantity of 0.8 mg/cm^2 by this developer support.

[0075]And the toner held on the surface of each of above-mentioned developer support is received, Nitrogen gas is sprayed with the gas pressure of 0.2 kgf/cm^2 from a nozzle, The number of the toners which dispersed, respectively was measured with the measuring instrument (Hosokawa Micron [CORP.] make: E-spart analyzer), and - showed the result at the time of using the developer support of A9 for the result at the time of using the developer support of A4 by O to drawing 4.

[0076]As a result, when the reduction of the angle of contact of distilled water to an elastic layer uses the developer support of A4 which became not less than 5 degrees rather than the oxidation treatment forward after oxidation treatment. There is much toner scattering number compared with the case where the developer support of A9 from which the reduction of the angle of contact of distilled water to an elastic layer became less than 5 degrees rather than the oxidation treatment forward after oxidation treatment is used, The toner scattering number increased and the adhesion force of the toner to developer support was weak, so that the adhesion force of the toner to developer support is weak and the circularity of the toner became high.

[0077]

[Effect of the Invention]In a developer [in / as explained in full detail above / this invention], Holding a developer on the surface and having provided the elastic layer in the surface of image support and the developer support conveyed to the developing area which counters A sake, Making a regulating member weld by pressure to the surface of this developer support, the load added to a developer when regulating the quantity of the developer conveyed in a developing area being reduced, and a developer breaking, and being generated by fines came to be controlled.

[0078]In the developer in this invention, Oxidizing the elastic layer provided in the surface of developer support as mentioned above, and having made it not less than 5 degrees of angles of contact over distilled water become small after [processing] processing before A sake, The affinity of the elastic layer provided in the surface of developer support and the toner used as a developer is reduced, Being strongly held to a developer is controlled by the surface of developer support in which the elastic layer was provided, When developing negatives by this developer support by conveying a developer to image support and the

developing area which counters, Concentration unevenness was prevented from a developer being supplied suitable for the portion of the electrostatic latent image formed in image support, coming, and arising in the picture formed, and the picture which has sufficient image concentration came to be acquired.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an outline side view of the developer support used in the developer in the embodiment of this invention.

[Drawing 2]In the developer in one embodiment of this invention, it is an approximate account figure showing the state of developing negatives without contacting the developer held on the surface of developer support on the surface of image support.

[Drawing 3]In the developer in other embodiments of this invention, it is an approximate account figure showing the state of developing negatives by contacting the developer held on the surface of developer support on the surface of image support.

[Drawing 4]It is a figure showing the relation between the circularity of a toner, and the toner number which disperses from developer support.

[Description of Notations]

- 1 Image support
- 11 Developer support
- 11b Elastic layer
- 12 Developer (toner)
- 15 Regulating member

[Translation done.]

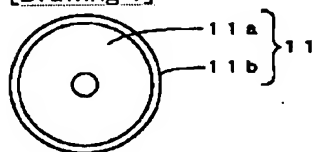
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

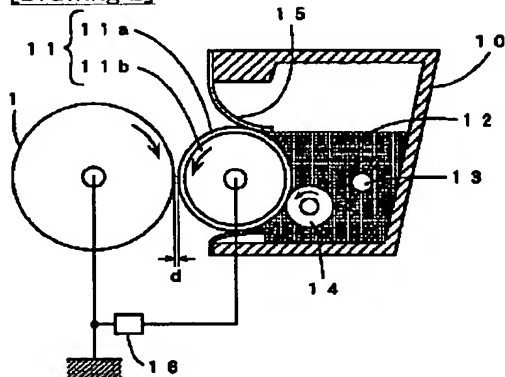
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

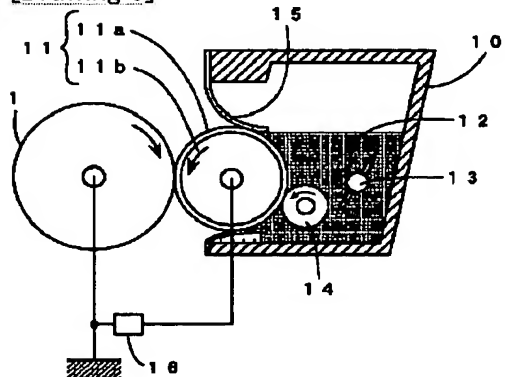
[Drawing 1]



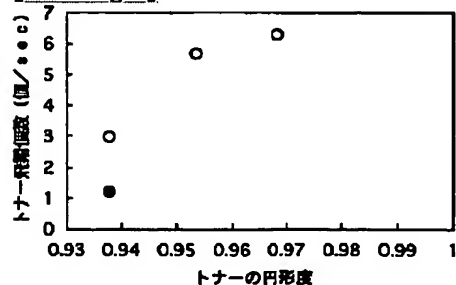
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-331030

(P2001-331030A)

(43)公開日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)	
G 0 3 G 15/08	5 0 1	G 0 3 G 15/08	5 0 1 D	2 H 0 0 5
	5 0 6		5 0 6 A	2 H 0 7 7
F 1 6 C 13/00		F 1 6 C 13/00	B	3 J 1 0 3
			Z	
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08		
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)				

(21)出願番号 特願2000-146574(P2000-146574)

(22)出願日 平成12年5月18日 (2000. 5. 18)

(71)出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72)発明者 和田 実

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 矢追 嘉子

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(74)代理人 100087572

弁理士 松川 克明

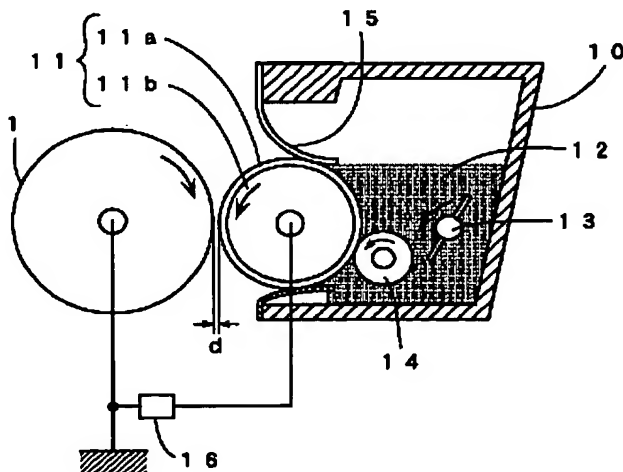
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 現像装置

(57)【要約】

【課題】 現像剤を像担持体と対向する現像領域に搬送する現像剤担持体の表面に規制部材を圧接させて現像剤の量を規制する現像装置において、規制部材の圧接により現像剤が割れるのを防止すると共に、現像剤担持体の表面に現像剤が強く保持されるのを抑制し、形成される画像に濃度むらが生じたり、画像濃度が低下したりするのを防止して、良好な画像が得られるようにする。

【解決手段】 現像剤12を表面に保持して像担持体1と対向する現像領域に搬送する現像剤担持体11と、現像剤担持体の表面に圧接させて現像領域に搬送される現像剤の量を規制する規制部材15とを有する現像装置において、現像剤担持体の表面に弾性層11bを設け、この弾性層を酸化処理し、弾性層に対する蒸留水の接触角が酸化処理前よりも酸化処理後において5°以上小さくなるようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 現像剤を表面に保持して像担持体と対向する現像領域に搬送する現像剤担持体と、この現像剤担持体の表面に圧接させて現像領域に搬送される現像剤の量を規制する規制部材とを有する現像装置において、上記の現像剤担持体の表面に弾性層を設け、この弾性層を酸化処理し、弾性層に対する蒸留水の接触角が酸化処理前よりも酸化処理後において 5° 以上小さくなるようにしたことを特徴とする現像装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載した現像装置において、上記の現像剤に、円形度が 0.94 以上になったトナーを用いたことを特徴とする現像装置。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載した現像装置において、上記の現像剤担持体が現像領域において所要間隔を介して像担持体と対向するように設けたことを特徴とする現像装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、複写機やプリンター等の画像形成装置において、像担持体に形成された潜像を現像するのに使用する現像装置に係り、特に、現像剤を現像剤担持体の表面に保持させて像担持体と対向する現像領域に搬送する途中において、この現像剤担持体の表面に規制部材を圧接させて、現像領域に搬送される現像剤の量を規制するようにした現像装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、複写機やプリンター等の画像形成装置においては、像担持体に形成された潜像を現像するのに様々な現像装置が使用されていた。

【0003】そして、このような現像装置としては、現像剤にキャリアとトナーとを含む 2 成分現像方式の現像装置の他に、キャリアを使用しない 1 成分現像方式の現像装置が知られていた。

【0004】ここで、このような 1 成分現像方式の現像装置においては、現像剤担持体によって像担持体と対向する現像領域に適量の現像剤が安定して搬送されるようにするため、一般に現像剤を現像剤担持体の表面に保持させて像担持体と対向する現像領域に搬送する途中において、この現像剤担持体の表面に規制部材を圧接させ、この規制部材により現像剤担持体の表面に保持されて現像領域に搬送される現像剤の量を規制すると共にこの現像剤を摩擦帯電するようにしていた。

【0005】そして、このように規制されて摩擦帯電された現像剤を現像剤担持体により像担持体と対向する現像領域に搬送し、この現像剤を像担持体に形成された静電潜像部分に供給して現像を行うようにしていた。

【0006】しかし、上記のように現像剤担持体の表面に規制部材を圧接させて現像領域に搬送される現像剤の量を規制するようにした場合、この規制部材による圧接

力によって現像剤に多大な負荷が加わり、これによって現像剤担持体の表面における現像剤が割れて微粉が発生することがあり、特に、高速で画像形成を行うために、現像剤担持体によって現像剤を搬送する速度を速くした場合には、規制部材による圧接によって現像剤の割れが激しくなり、微粉が多く発生した。

【0007】そして、このように現像剤が割れて微粉が発生すると、この微粉が次第に増加して現像剤担持体の表面等に融着し、形成される画像に濃度ムラ等が発生するという問題があった。

【0008】また、上記のように規制部材の圧接によって現像剤が割れたりするのを防止するため、現像剤担持体に対する規制部材の圧接力を弱めて、現像剤に加わる負荷を緩和する方法が考えられたが、このように規制部材の圧接力を弱めた場合、現像剤担持体によって像担持体と対向する現像領域に搬送される現像剤の量を適当な量に規制することが困難になったり、現像剤を十分に摩擦帯電できなくなる等の問題があった。

【0009】このため、近年においては、現像剤担持体の表面にゴム系の弾性材料で構成された弾性層を設けて、規制部材の圧接によって現像剤に加わる負荷を低減させ、現像剤が割れたりするのを防止することが行われるようになった。

【0010】しかし、このように現像剤担持体の表面にゴム系の弾性材料で構成された弾性層を設けた場合、この弾性層と現像剤に用いるトナーとの親和力が高くなって、現像剤がこの現像剤担持体の表面における弾性層に強く付着するようになり、上記のようにこの現像剤を現像剤担持体により像担持体と対向する現像領域に搬送して現像を行う場合に、現像剤が像担持体に形成された静電潜像の部分に適切に供給されなくなって、形成される画像に濃度むらが生じたり、画像濃度が低下する等の問題が生じた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、現像剤を現像剤担持体の表面に保持させて像担持体と対向する現像領域に搬送する途中において、この現像剤担持体の表面に規制部材を圧接させて、現像領域に搬送される現像剤の量を規制するようにした現像装置における上記のような問題を解決することを課題とするものである。

【0012】すなわち、この発明においては、上記のような現像装置において、現像剤担持体の表面に規制部材を圧接させて現像領域に搬送される現像剤の量を規制するにあたり、現像剤担持体の表面に弾性層を形成して、規制部材の圧接によって現像剤が割れて、微粉が発生するのを抑制すると共に、このように弾性層が形成された現像剤担持体の表面に現像剤が強く付着されるのを抑制して、形成される画像に濃度むらが生じたり、画像濃度が低下したりするのを防止し、十分な画像濃度を有する良好な画像が得られるようにすることを課題とするもの

である。

【0013】

【課題を解決するための手段】この発明における現像装置においては、上記のような課題を解決するため、現像剤を表面に保持して像担持体と対向する現像領域に搬送する現像剤担持体と、この現像剤担持体の表面に圧接させて現像領域に搬送される現像剤の量を規制する規制部材とを有する現像装置において、上記の現像剤担持体の表面に弾性層を設け、この弾性層を酸化処理し、弾性層に対する蒸留水の接触角が酸化処理前よりも酸化処理後

10

において 5° 以上小さくなるようにしたのである。

【0014】そして、この発明における現像装置のように、現像剤担持体の表面に弾性層を設けると、この現像剤担持体の表面に規制部材を圧接させて、現像領域に搬送される現像剤の量を規制する場合に、現像剤に加わる負荷が低減され、現像剤が割れて微粉が発生するのが抑制されるようになる。

【0015】また、この発明における現像装置のように、現像剤担持体の表面に設けた弾性層を酸化処理し、蒸留水に対する接触角が酸化処理前よりも酸化処理後において 5° 以上小さくなるようにすると、現像剤担持体の表面に設けた弾性層と現像剤に使用するトナーとの親和力が低減されて、弾性層が設けられた現像剤担持体の表面に現像剤が強く付着するのが抑制され、この現像剤担持体により現像剤を像担持体と対向する現像領域に搬送して現像を行う場合に、現像剤が像担持体に形成された静電潜像の部分に適切に供給されるようになり、形成される画像に濃度むらが生じるのが防止されると共に、十分な画像濃度を有する画像が得られるようになる。

20

【0016】また、この発明における現像装置において、上記のように現像剤担持体により現像剤を像担持体と対向する現像領域に搬送して現像を行うにあたっては、この現像剤担持体を像担持体と接触するように設け、現像剤担持体の表面に保持された現像剤を像担持体の表面に接触させて現像を行うことも可能であるが、請求項3に示すように、現像剤担持体を像担持体と所要間隔を介して対向するように設け、現像剤担持体の表面に保持された現像剤を像担持体との間で飛翔させて現像を行うようにすると、現像剤担持体の表面に保持された現像剤が直接像担持体に接触しないため、形成される画像にかぶりが発生するのが抑制されるようになって好ましい。

30

【0017】ここで、上記のように現像剤担持体の表面に弾性層を設けるにあたり、この弾性層に用いる弾性材料としては、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリ塩化ビニル系、ポリブタジエン系、ポリアミド系等の各種の熱可塑性エラストマーや、天然ゴム、シスーポリイソブレン、スチレン-ブタジエンゴム、シスーポリブタジエン、クロロブレンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、エチレン

40

50

・プロピレンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム等の各種ゴムを使用することができ、負に帯電される現像剤を使用する場合には、この現像剤の帯電が適切に行われるように、上記の弾性層に、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ニトリルゴム、ウレタンゴム等を用いることが好ましい。

【0018】また、現像剤担持体の表面に規制部材を圧接させて、現像剤を摩擦帯電させる際に、現像剤が適切に帯電されるようにするため、現像剤担持体の表面に設ける弾性層の弾性材料に、導電性付与剤や荷電性付与剤等を混合させるようにしてもよい。

【0019】ここで、導電性付与剤としては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーンズブラック等のカーボンブラックや、金属酸化物の微粒子等を用いることができ、これらを混合させて現像剤担持体の表面における体積固有抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲になるようにする。

【0020】また、荷電性付与剤としては、例えば、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、カリックスアレン系染料、第4級アンモニウム塩化合物、イミダゾール系化合物等を使用することができ、これらを単独又は複数組み合わせ使用することもできる。

【0021】また、上記のように現像剤担持体の表面に弾性層を形成するにあたっては、金属ローラや、金属又は樹脂スリーブ等の基体の表面に、上記の弾性材料を溶解させた溶液を塗布し、これを乾燥させる等の方法で形成することができ、またこのような弾性層を複数積層させるようにすることもできる。

【0022】また、上記のようにして現像剤担持体の表面に形成された弾性層を酸化処理するにあたっては、例えば、ベーキング、オゾン処理、紫外線処理、コロナ放電処理等の乾式の酸化処理や、硫酸等の強酸、過酸化剤を用いて水系下で酸化処理することができる。なお、酸化剤を用いて水系下で酸化処理する方が、一般に短時間で接触角を良好に低下させることができる。

【0023】そして、上記のように現像剤担持体の表面における弾性層を酸化処理して、この弾性層に対する蒸留水の接触角が、酸化処理前よりも酸化処理後において 5° 以上小さくなるようにする。なお、弾性層に対する蒸留水の接触角を測定するにあたっては、市販の接触角計（協和界面科学株式会社製：CA-A）を用い、温度 23°C 、湿度55%の環境条件で、蒸留水を弾性層上に接触させて測定するようにした。

【0024】一方、上記の現像剤としては、従来より一般に使用されている公知の現像剤を使用することができ、一般に、バインダー樹脂中に着色剤や荷電制御剤や離型剤等を含有させたトナーが用いられ、また必要に応じて流動化剤等を添加させるようにする。

【0025】ここで、現像剤に使用するトナーの円形度が高くなると、現像剤担持体の表面設けた弾性層に対するトナーの付着力がより低下されて、このトナーが像担持体に形成された静電潜像部分により適切に供給されるようになるため、請求項2に示すように、現像剤に円形度が0.94以上になったトナーを用いることが好ましい。なお、トナーの円形度については、形状測定器（東亜医用電子社製：FPIA-1000）を用いて、トナーの投影像の周囲長とこのトナーの投影面積に等しい円の周囲長とを求め、下記の式により算出した。

円形度＝粒子の投影面積に等しい円の周囲長／粒子投影像の周囲長

また、現像剤に使用する上記のトナーを製造するにあっても、従来より一般に使用されている公知の方法で製造することができ、例えば、粉碎法、乳化重合法、懸濁重合法等を用いることができる。

【0026】ここで、上記の粉碎法によってトナーを製造するにあたり、このトナーの円形度を上記のように高めるにあたっては、粉碎工程においてイノマイザーシステム（ホソカワミクロン社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）を用いるようにしたり、分級工程においてティープレックス型分級機（ホソカワミクロン社製）を用いるようにしたり、分級した後のトナーをハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所製）、コスモスシステム（川崎重工業社製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）、熱気流中改質法を応用したサフュージングシステム、湿式コーティング法を応用したディスパーコート（日清製粉社製）等で処理させるようにする。

【0027】また、このトナーの粒径が小さすぎると、現像剤の流動性が悪くなると共にクリーニング不良等が発生する一方、その粒径が大きすぎると、ハーフトーンの画像の再現性等が悪くなるため、その体積平均粒径が5～12 μ m、好ましくは7～10 μ mのものを用いるようにする。また、粒径が5 μ m以下の粒子が多くなり過ると、この粒子が現像剤担持体上に融着して、現像剤の帯電が不均一になり、形成される画像にカブリや濃度ムラ等が発生するため、粒径が5 μ m以下の粒子が25個数%以下、好ましくは20個数%以下のものを用いるようにする。

【0028】また、このトナーに使用するバインダー樹脂としては、従来より一般に使用されている公知のものを用いることができ、例えば、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂、エポキシ樹脂、合成テルペン樹脂、合成ロジンエステル樹脂等を単独あるいは二種類以上を混合して使用することができる。

【0029】さらに、このバインダー樹脂としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によって測定した数平均分子量（Mn）が1000～1500

0、好ましくは3000～12000の範囲のものを、また高化式フローテスターによって測定した軟化温度が80℃～160℃、好ましくは90℃～140℃の範囲のものを、また示差走査熱量計DSCによって測定したガラス転移点が50℃～75℃、好ましくは55℃～70℃の範囲のものをを用いることが好ましい。

【0030】また、上記のトナーに使用する着色剤としても、従来より一般に使用されている公知のものを用いることができ、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、活性炭、マグネタイト、ベンジジンイエロー、パーマネントイエロー、ナフトールイエロー、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ウルトラマリブルー、ローズベンガル、レーキレッド等を用いることができ、一般に上記のバインダー樹脂100重量部に対して2～20重量部の割合で用いることが好ましい。

【0031】また、上記のトナーに使用する荷電制御剤としても、従来より一般に使用されている公知のものを用いることができ、例えば、モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸系の金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体等の有機金属錯体やキレート化合物等を用いることができ、一般に上記のバインダー樹脂100重量部に対して1～10重量部の割合で用いることが好ましい。

【0032】また、上記のトナーに使用する離型剤としても、従来より一般に使用されている公知のものを用いることができ、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化型低分子量ポリエチレン、酸化型低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス等を単独または2種類以上組み合わせて使用することができ、一般に上記のバインダー樹脂100重量部に対して1～8重量部の割合で用いることが好ましい。

【0033】また、上記のトナーに使用する流動化剤としても、従来より一般に使用されている公知のものを用いることができ、例えば、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粒子や、アクリル樹脂、スチレン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の樹脂微粒子を使用することができ、特に、シランカップリング剤やチタンカップリング剤やシリコンオイル等で疎水化したものを用いるのが好ましい。そして、このような流動化剤を上記の現像剤100重量部に対して0.1～3重量部の割合で添加させて用いるようにする。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態に係る現像装置を添付図面に基づいて具体的に説明する。

【0035】この実施形態における現像装置においては、図1に示すように、金属ローラ11aの外周面に弾性層11bを形成し、この弾性層11bを酸化処理して、この弾性層11bに対する蒸留水の接触角が、酸化

処理前よりも酸化処理後において 5° 以上小さくなった現像剤担持体11を用いるようにした。

【0036】そして、この現像剤担持体11を、図2に示すように、像担持体1と所要間隔dを介して対向するように装置本体10に設け、この現像剤担持体11と像担持体1とを回転させると共に、装置本体10内に收容された現像剤12を送り部材13によって上記の現像剤担持体11と接触して回転する供給ローラ14に送り、この供給ローラ14から現像剤担持体11に現像剤12を供給し、この現像剤12を現像剤担持体11の表面に保持させて搬送させるようにした。

【0037】そして、このように現像剤12を保持して搬送する現像剤担持体11の表面に規制部材15を圧接させ、この規制部材15により現像剤担持体11の表面に保持されて搬送される現像剤12の量を規制すると共に、この現像剤12を摩擦帯電させるようにした。

【0038】ここで、この実施形態においては、上記のように現像剤担持体11の表面に弾性層11bを設けているため、上記のように規制部材15を圧接させて、この現像剤担持体11の表面に保持された現像剤12の量を規制する場合に、現像剤12に加わる負荷が低減されて、現像剤12が割れるのが抑制され、またこの弾性層11bを酸化処理して、弾性層11bに対する蒸留水の接触角が、酸化処理前よりも酸化処理後において 5° 以上小さくなるようにしたため、現像剤担持体11の表面に現像剤12が強く付着されるということもなかった。

【0039】そして、上記のように規制部材15によって規制された現像剤12を現像剤担持体11によって像担持体1と所要間隔dを介して対向する現像領域に導くと共に、この現像剤担持体11に電源16から交流電圧と直流電圧とが重畳された現像バイアス電圧を印加させて、現像剤担持体11の表面に保持された現像剤12を像担持体1との間で飛翔させ、この現像剤12を像担持体1に形成された静電潜像の部分に供給して現像を行うようにした。

【0040】ここで、この実施形態の現像装置においては、上記のように現像剤担持体11の表面に現像剤12が強く保持されていないため、上記のように像担持体1に形成された静電潜像の部分に現像剤12を供給して現像を行う場合に、現像剤12が現像剤担持体11の表面から適切に離れて、像担持体1に形成された静電潜像の部分に十分に供給されるようになり、濃度むらの発生が抑制されると共に、十分な画像濃度を有する画像が得られるようになった。

【0041】また、この実施形態の現像装置においては、現像剤担持体11の表面に保持された現像剤12を像担持体1との間で飛翔させて現像を行うため、形成される画像にかぶりが発生するのも抑制された。

【0042】なお、上記の実施形態の現像装置においては、上記の現像剤担持体11を像担持体1と所要間隔d

を介して対向するように設けたが、図3に示すように、上記の現像剤担持体11を像担持体1と接触するように設け、この現像剤担持体11の表面に保持された現像剤12を像担持体1に接触させて、この現像剤12を像担持体1に形成された静電潜像の部分に供給して現像を行うようにすることも可能である。

【0043】次に、上記の図2及び図3に示す各現像装置において、現像剤担持体11の表面に設ける弾性層11bの種類を変更させ、これらの現像装置を用いて画像を形成する実験を行い、この発明の条件を満たす弾性層11bが設けられた現像剤担持体11を使用した実施例の現像装置においては、現像剤の割れが減少すると共に、形成される画像に濃度むらが生じるのが防止されることを明らかにする。

【0044】この実験においては、SUS303製の金属ローラの外周面に下記のようにして弾性層を設けたA1～A9の現像剤担持体を用いるようにした。

【0045】ここで、A1～A3及びA8、A9の現像剤担持体においては、上記の金属ローラの外周面に直接弾性層を設けるようにし、A4、A7の現像剤担持体においては、上記の金属ローラの外周面に、厚みが1mmになった導電性シリコンゴム層と、厚みが $20\mu\text{m}$ になった水素化ニトリルゴム（日本セオン社製：ゼットボール）の中間接着層とを設け、その上に弾性層を設けるようにし、A5、A6の現像剤担持体においては、上記の金属ローラの外周面に、厚みが1mmになった導電性シリコンゴム層と、厚みが $5\mu\text{m}$ になったポリアミド（帝国化成社製：トレジン）の中間接着層を設け、その上に弾性層を設けるようにした。

【0046】また、弾性層を構成する弾性材料として、下記の表1に示すように、A1、A3、A4、A6～A8の各現像剤担持体においては、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム（NBR）（日本ゼオン社製：ニポール）を用い、またA2、A5、A6の各現像剤担持体においては、ポリウレタン（日本エヌエスシー：ヨドゾール）を用いた。

【0047】そして、上記の金属ローラを上記の各弾性材料の溶液中に浸漬させて、各金属ローラの外周面にそれぞれ $30\mu\text{m}$ の厚みになった各弾性材料の溶液の塗膜を形成し、これをオープンにより $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間加熱して、A1、A3、A4、A6～A8の各現像剤担持体においては、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム（NBR）からなる弾性層を形成し、またA2、A5、A6の各現像剤担持体においては、ポリウレタンからなる弾性層を形成した。

【0048】ここで、このようにして形成した各弾性層に対する蒸留水の接触角 θ_0 を前記のようにして測定したところ、下記の表1に示すように、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム（NBR）からなる弾性層の場合には接触角 θ_0 が 88° 、ポリウレタンからなる弾性

層の場合には接触角 θ_o が 53° になっていた。

【0049】次いで、A1、A2の現像剤担持体においては、上記のようにして弾性層を形成した金属ローラを硫酸が60.0重量%、水が40.0重量%になった処理液中に1分間浸漬させて酸化処理を行い、またA3の現像剤担持体においては、上記の処理液中に30秒間浸漬させて酸化処理を行い、その後、これを水洗し、乾燥させた。

【0050】また、A4、A5の各現像剤担持体においては、上記のようにして弾性層を形成した金属ローラを次亜塩素酸ナトリウムが20.0重量%、塩酸が5.0重量%、水が75.0重量%の処理液中に1分間浸漬させて酸化処理を行い、またA6の現像剤担持体においては、上記の処理液中に30秒間浸漬させて酸化処理を行い、その後、これを水洗し、乾燥させた。

【0051】また、A7の現像剤担持体においては、上記のようにして弾性層を形成した金属ローラをコロナ放電により発生させた30ppmのオゾン雰囲気中に2時間放置して酸化処理を行った後、これを水洗し、乾燥させた。

【0052】また、A8の現像剤担持体においては、上記のようにして金属ローラの外周面に形成した弾性層の上に、厚みが5 μ mになったポリアミド（帝国化成社製：トレジン）のコート層を形成した。

【0053】また、A9の現像剤担持体においては、上記のようにして金属ローラの外周面に弾性層を形成したものをそのまま用いるようにした。

【0054】そして、上記のように酸化処理或いはポリアミドのコート層を形成したA1～A8の各現像剤担持体について、その表面に対する蒸留水の接触角 θ_a を前記の場合と同様にして測定し、処理前における蒸留水の接触角 θ_o との差 ($\Delta\theta = \theta_o - \theta_a$) を求め、この結果を下記の表1に合わせて示した。

【0055】

【表1】

現像剤担持体	弾性材料の種類	接触角 ($^\circ$)		
		θ_o	θ_a	$\Delta\theta$
A1	NBR	88	78	10
A2	ポリウレタン	53	47	6
A3	NBR	88	84	4
A4	NBR	88	72	16
A5	ポリウレタン	53	44	9
A6	ポリウレタン	53	49	4
A7	NBR	88	83	5
A8	NBR	88	55	13
A9	NBR	88	—	0

【0056】この結果、A1、A2、A4、A5、A7の各現像剤担持体は、その外周面に設けられた弾性層に対する蒸留水の接触角が、酸化処理前よりも酸化処理後において 5° 以上小さくなっており、この発明の条件を満たしていた。

【0057】一方、現像剤としては、下記のようにして製造したトナーT1～T3を用いるようにした。

【0058】ここで、トナーT1を製造するにあたっては、ポリエステル樹脂（花王社製：タフトンNE-1110）を100重量部、着色剤であるカーボンブラック（キャボット社製：Mogul L）を8重量部、荷電制御剤（オリエント化学社製：ポントロンS-34）を3重量部、離型剤（三洋化成工業社製：ビスコールTS-200）を2.5重量部の割合にし、これらをヘンシェルミキサーにより回転数2800rpmで3分間混合した後、2軸混練押出機を用いて混練し、これを冷却させた後、粗粉碎し、さらにジェット粉碎機（日本ニューマチック社製：IDS）によって微粉碎した後、DS分級機（日本ニューマチック社製）により分級してトナー粒子を得た。そして、このトナー粒子に対して疎水性シリカ（キャボット社製：キャボジルTS-500）を0.8重量%の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより回転数2500rpmで90秒間混合させてトナーT1を得た。

【0059】また、トナーT2を製造するにあたっては、上記のトナーT1の製造において、上記のジェット粉碎機に代えてイノマイザー（ホソカワミクロン社製：INM-30型）を用い、また上記のDS分級機に代えてロータ型分級機（ホソカワミクロン社製：100ATP）を用いて、トナー粒子を得た後、このトナー粒子に対して、上記のトナーT1の場合と同様に、疎水性シリカを混合させてトナーT2を得た。

【0060】また、トナーT3を製造するにあたって

は、上記のトナー T2 の場合と同様にして得たトナー粒子を、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所：HS-3 型）により 6000rpm で 5 分間処理した後、このトナー粒子に対して、上記のトナー T1 の場合と同様に、疎水性シリカを混合させてトナー T3 を得た。

【0061】そして、上記のようにして製造したトナー T1～T3 における円形度を前記のようにして求め、その結果を下記の表 2 に示した。

【0062】ここで、実施例 1～8 及び比較例 1～4 においては、現像装置に使用する現像剤担持体及び現像剤として、下記の表 2 に示すように、実施例 1 では現像剤担持体 A1 とトナー T1 とを、実施例 2 では現像剤担持体 A2 とトナー T1 とを、実施例 3 では現像剤担持体 A4 とトナー T1 とを、実施例 4 では現像剤担持体 A5 とトナー T1 とを、実施例 5 では現像剤担持体 A7 とトナー T1 とを、実施例 6 では現像剤担持体 A2 とトナー T2 とを、実施例 7 では現像剤担持体 A7 とトナー T2 とを、実施例 8 では現像剤担持体 A4 とトナー T3 とを、比較例 1 では現像剤担持体 A3 とトナー T1 とを、比較例 2 では現像剤担持体 A6 とトナー T1 とを、比較例 3 では現像剤担持体 A8 とトナー T1 とを、比較例 4 では現像剤担持体 A9 とトナー T1 とを用いるようにした。

【0063】また、実施例 1～8 及び比較例 1～4 においては、前記の図 2 に示すように、現像剤担持体 11 の*

* 表面に保持された現像剤 12 を像担持体 1 の表面に接触させずに現像を行う非接触現像の現像装置と、前記の図 3 に示すように、現像剤担持体 11 の表面に保持された現像剤 12 を像担持体 1 の表面に接触させて現像を行う接触現像の現像装置との、2 種の現像装置のものをを用いるようにした。

【0064】そして、上記の実施例 1～8 及び比較例 1～4 の各現像装置を用い、システム速度を 100mm/s、現像剤担持体の周速度 150mm/s にして試験を行い、トナーの割れと形成された画像における濃度むらを評価し、その結果を下記の表 2 に合わせて示した。

【0065】ここで、トナーの割れについては、画像を形成しないようにして、現像剤担持体を 250 回転させた後において、現像剤担持体の表面に保持されたトナーの粒径分布を調べて、5μm 以下の微粉成分の個数%を求め、その割合が 25 個数%以下の場合を○で、25 個数%を越えた場合を×で示した。

【0066】また、濃度むらについては、3000 枚の耐久試験後においても濃度むらの発生がなく良好な画像が得られた場合を○、濃度むらが若干あるが実用上問題のない場合を△、濃度むらが激しく実用上問題となる場合を×で示した。

【0067】

【表 2】

	現像剤担持体		トナー		トナー割れ (非接触及 び接触)	濃度むら	
	種類	$\Delta\theta (^{\circ})$	種類	円形度		非接触	接触
実施例 1	A1	10	T1	0.938	○	○	○
実施例 2	A2	6	T1	0.938	○	△	△
実施例 3	A4	16	T1	0.938	○	○	○
実施例 4	A5	9	T1	0.938	○	○	○
実施例 5	A7	5	T1	0.938	○	△	△
実施例 6	A2	6	T2	0.953	○	○	○
実施例 7	A7	5	T2	0.953	○	○	○
実施例 8	A4	16	T3	0.981	○	○	○
比較例 1	A3	4	T1	0.938	○	×	×
比較例 2	A6	4	T1	0.938	○	×	×
比較例 3	A8	13	T1	0.938	×	×	×
比較例 4	A9	0	T1	0.938	○	×	×

【0068】この結果、弾性層の上にポリアミドのコート層を形成した A8 の現像剤担持体を用いた比較例 3 の現像装置においては、現像剤担持体の表面がポリアミド

のコート層により硬くなってトナーの割れが生じると共に濃度むらも発生し、また弾性層を酸化処理しなかった A9 の現像剤担持体を用いた比較例 4 の現像装置や、弾

性層の酸化処理が十分に行われなくて、酸化処理前の弾性層に対して酸化処理後の弾性層における蒸留水の接触角の減少が 5° 未満であるA3、A6の現像剤担持体を用いた比較例1、2の現像装置においては、何れも濃度むらが発生していた。

【0069】これに対して、弾性層に対する酸化処理が十分に行われて、酸化処理前の弾性層に対して酸化処理後の弾性層における蒸留水の接触角の減少が 5° 以上になったA1、A2、A4、A5、A7の現像剤担持体を用いた実施例1～8の各現像装置においては、トナーに割れが生じることがなく、濃度むらの発生も抑制されており、特に、円形度の高いトナーT2、T3を用いた場合には、トナーが現像剤担持体から離れやすくなって現像性が向上し、濃度むらの発生が一層抑制される*

* ようになった。

【0070】また、上記の実施例1～8の各現像装置については、上記のようにシステム速度を 100 mm/s 、現像剤担持体の周速度 150 mm/s にして試験を行い、形成された画像における地肌かぶりを評価し、その結果を下記の表3に示した。

【0071】ここで、地肌かぶりについては、3000枚の耐久試験後においても地肌かぶりが発生せずに良好な画像が得られた場合を○、地肌かぶりが若干発生するが実用上問題のない場合を△、地肌かぶりの発生が激しくて実用上問題となる場合を×で示した。

【0072】

【表3】

	現像剤担持体		トナー		地肌かぶり	
	種類	$\Delta\theta (^{\circ})$	種類	円形度	非接触	接触
実施例1	A1	10	T1	0.938	○	○
実施例2	A2	6	T1	0.938	○	○
実施例3	A4	16	T1	0.938	○	△
実施例4	A5	9	T1	0.938	○	○
実施例5	A7	5	T1	0.938	○	○
実施例6	A2	6	T2	0.953	○	△
実施例7	A7	5	T2	0.953	○	△
実施例8	A4	16	T3	0.981	△	×

【0073】この結果、前記の図3に示すように、現像剤担持体11の表面に保持された現像剤12を像担持体1の表面に接触させて現像を行う接触現像の場合には、円形度の高いトナーT2、T3を用いると、このトナーが現像剤担持体から離れやすくなって形成された画像に地肌かぶりが発生しやすくなった。

【0074】また、弾性層に対する蒸留水の接触角の減少が酸化処理後において酸化処理前よりも 5° 以上になったA4の現像剤担持体を用いた現像装置において、この現像剤担持体により上記のトナーT1～T3をそれぞれ 0.8 mg/cm^2 の搬送量で搬送させ、また酸化処理していないA9の現像剤担持体を用いた現像装置において、この現像剤担持体により上記のトナーT1を 0.8 mg/cm^2 の搬送量で搬送させるようにした。

【0075】そして、上記の各現像剤担持体の表面に保持されたトナーに対して、ノズルから 0.2 kgf/cm^2 のガス圧で窒素ガスを吹き付け、それぞれ飛散したトナーの数を測定器（ホソカワミクロン社製：E-s p a s r t アナライザー）により測定し、A4の現像剤

担持体を用いた場合の結果を○で、A9の現像剤担持体を用いた場合の結果を●で図4に示した。

【0076】この結果、弾性層に対する蒸留水の接触角の減少が酸化処理後において酸化処理前よりも 5° 以上になったA4の現像剤担持体を用いた場合には、弾性層に対する蒸留水の接触角の減少が酸化処理後において酸化処理前よりも 5° 未満になったA9の現像剤担持体を用いた場合に比べてトナー飛散個数が多く、現像剤担持体に対するトナーの付着力が弱くなっており、またトナーの円形度が高くなるほど、トナー飛散個数が多くなって、現像剤担持体に対するトナーの付着力が弱くなっていた。

【0077】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における現像装置においては、現像剤を表面に保持して像担持体と対向する現像領域に搬送する現像剤担持体の表面に弾性層を設けるようにしたため、この現像剤担持体の表面に規制部材を圧接させて、現像領域に搬送される現像剤の量を規制する場合に、現像剤に加わる負荷が低減さ

れ、現像剤が割れて微粉が発生するのが抑制されるようになった。

【0078】また、この発明における現像装置においては、上記のように現像剤担持体の表面に設けた弾性層を酸化処理し、蒸留水に対する接触角が処理前よりも処理後において 5° 以上小さくなるようにしたため、現像剤担持体の表面に設けた弾性層と現像剤として使用するトナーとの親和力が低減されて、弾性層が設けられた現像剤担持体の表面に現像剤に強く保持されるのが抑制され、この現像剤担持体により現像剤を像担持体と対向する現像領域に搬送して現像を行う場合に、現像剤が像担持体に形成された静電潜像の部分に適切に供給されるようになり、形成される画像に濃度むらが生じるのが防止されると共に、十分な画像濃度を有する画像が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施形態における現像装置において*

*使用する現像剤担持体の概略側面図である。

【図2】この発明の一実施形態における現像装置において、現像剤担持体の表面に保持された現像剤を像担持体の表面に接触させずに現像を行う状態を示した概略説明図である。

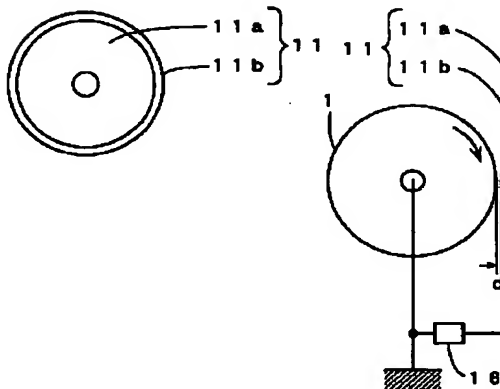
【図3】この発明の他の実施形態における現像装置において、現像剤担持体の表面に保持された現像剤を像担持体の表面に接触させて現像を行う状態を示した概略説明図である。

10 【図4】トナーの円形度と、現像剤担持体から飛散するトナー個数との関係を示した図である。

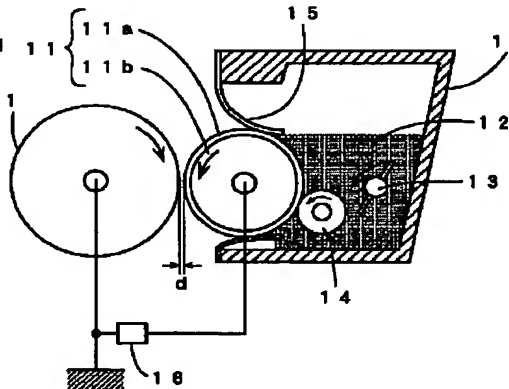
【符号の説明】

- 1 像担持体
- 11 現像剤担持体
- 11b 弾性層
- 12 現像剤（トナー）
- 15 規制部材

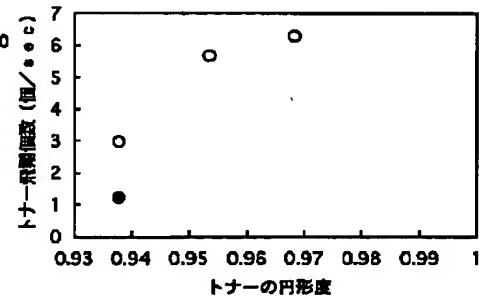
【図1】



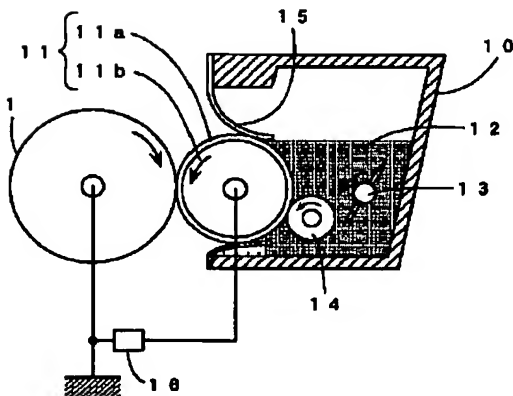
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 龍次
大阪市中央区安土町二丁目 3 番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 出水 一郎
大阪市中央区安土町二丁目 3 番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA15 EA10
2H077 AD02 AD06 AD13 BA07 EA15
EA16 FA00 FA11 FA22
3J103 AA13 AA14 AA21 BA41 EA07
EA11 EA20 FA07 FA18 FA30
GA02 GA52 GA57 GA58 HA03
HA04 HA05 HA12 HA15 HA20
HA33 HA43 HA46 HA48 HA52
HA53 HA54